

# Kinetics and Mechanism of the Addition Reactions to Photochemically Generated Disilenes

著者	丸木 幾多郎
号	37
学位授与番号	1368
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/38221">http://hdl.handle.net/10097/38221</a>

氏名・(本籍)	まる き いく た ろ う 丸 木 幾多郎
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理博第 1368 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻
学 位 論 文 題 目	Kinetics and Mechanism of the Addition Reactions to Photochemically Generated Disilenes 〔 光化学的に発生させたジシレンへの付加反応における動 力学および反応機構 〕
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 櫻 井 英 樹      教 授 宮 仕 勉 教 授 吉 藤 正 明 助 教 授 関 口 章

## 論 文 目 次

General Introduction

Chapter 1. Preparation, Structure, and Photoreaction of Disilene Precursors and Spectroscopic Observation of Transient Disilenes

Chapter 2. Spectroscopic Observation and Kinetic Studies of Pheny-Substitued Disilenes by Laser Flash Photolysis (LFP)

Chapter 3. Regio- and Diastereoselective Addition Reactions of Alcohols to Pheny-Substituted Disilenes

Chapter 4. Regio- and Diastereoselective Addition Reactions of Ketones to Pheny-Substituted Disilenes

# 論文内容要旨

## 序章

ケイ素を含む多重結合の安定性は同族の炭素に比べて著しく小さく、ケイ素-ケイ素二重結合化学種であるジシレンも不安定である。その化学は、ジシレンの二重結合をマスクした化合物を用いた捕捉実験により始まった。1981年に West により、かさ高い置換基で動力学的に安定化したジシレンが単離され、ジシレン化学は大きく発展した。しかし、動力学的に安定化されている故に、安定ジシレンにおいて  $\text{Si}=\text{Si}$  二重結合が本来有している性質が直接現れないことも予想される。従って、かさ高い置換基を持たないジシレンの反応性や動力学、さらに反応機構などの基本的性質について研究することは意義があると考えられる。本研究では、幾何異性体である (E)-および (Z)-1, 2-ジメチル-1, 2-ジフェニルジシレン E-1, Z-1, さらに非対称置換ジシレンであるフェニルトリメチルジシレン 2, あるいは最も基本的な有機ジシレンであるテトラメチルジシレン 3 を研究対象とし、その発生法として 7, 8-ジシラビシクロ [2. 2. 2] オクター-2, 5-ジエン誘導体 4-6 を前駆体として用いる光反応を選択した(式 1)。第 1 章ではこれら 4 種のジシレンの前駆体を新たに合成した。そして 4 種のジシレンをマトリックス単離してその電子スペクトルを測定することに成功し、 $\text{Si}=\text{Si}$  二重結合とフェニル基の共役効果について検討した。第 2 章ではフェニル置換体 1 及び 2 について、レーザーフラッシュホトリシス法を使用しその過渡吸収を観測することに成功し、種々の捕捉反応の動力学について知見を得た。第 3 章、第 4 章では、フェニル置換ジシレン 1 および 2 に対するアルコール及びケトンの付加反応において位置選択性あるいはジアステレオ選択性を見出し、アルコールおよびケトンの付加反応の機構について明らかにした。

## 第 1 章 ジシレン前駆体の合成、構造とその光反応および不安定ジシレンの分光学的観測

以前より合成されている 7, 8-ジシラビシクロ [2. 2. 2] オクタジエン誘導体は低温マトリックス中の光照射によってジシレンを生成するものと期待されるが、その吸収を観測した例はない。従って、ジシレンをマトリックス中などで観測するためには新しくデザインした前駆体が要求される。本章では、1, 2-ジシラシクロヘキサ-3, 5-ジエン誘導体とアルキンとの Diels-Alder 反応により、種々のジシレン前駆体の合成を検討した。

一連のジシレン架橋体の最も基本である 6 は、シクロヘキサジエン 7 とフェニルビニルスルホキドとを、エーテル中 100°C, 10000 気圧で反応させることにより得られた(式 2)。6 の X 線結晶解析を行なったところ、架橋した  $\text{Si}-\text{C}$  結合は通常の  $\text{Si}-\text{C}$  結合より伸張し、架橋している  $\text{C}-\text{Si}-\text{Si}$  の結合角も歪んでいることが示された(図 1)。従ってこの骨格は、架橋した  $\text{Si}-\text{C}$  結合が開裂しジシレンとベンゼンに分解しやすいと理解される。そこで 6 に対し 77K, 3-メチルペンタンマトリックス中で 254 nm の波長の光を照射したところ、344 nm にテトラ

メチルジシレン 3 の吸収を観測することに成功した (図 2)。

(E)-および (Z)-ジメチルジフェニルジシレン E-1 および Z-1 の前駆体 E-4 および Z-4 は、ジシラシクロヘキサジエン E-8 あるいは Z-8 をそれぞれヘキサフルオロ-2-ブチンと環化反応させることにより合成した (スキーム 1)。フェニルトリメチルジシレン 2 の前駆体 5 の合成も、ほぼ同様に行なった。次にこれらの前駆体 E-4, Z-4 および 5 に対して 10 K, アルゴンマトリックス中で 254 nm の光照射を行なったところ, 417 nm, 423 nm あるいは 386 nm にそれぞれ E-1, Z-1 および 2 の吸収が生じた (図 3)。これらの吸収極大は 3 の吸収極大 344 nm よりも長波長シフトしているが, これはフェニル基と Si=Si 二重結合との共役により, LUMO が安定化することに起因すると考えられる。以上のように本章では, ジシレンとフェニル基の共役について知見が得られた。

## 第 2 章 レーザーフラッシュホトリシスを用いたフェニル置換ジシレンの観測及び動力学的研究

短寿命のジシレンに対する動力学的研究は, その発生法が限られているため未だ達成されていない。そこで前章で合成したジシレン架橋体のレーザーフラッシュホトリシスについて検討した。架橋体 5 のメチルシクロヘキサン溶液に 266 nm のレーザーパルスを照射したところ, 380 nm にジシレン 2 の過渡吸収が観測された (図 4)。架橋体 E-4 及び Z-4 の場合も同様に, E-1 および Z-1 の過渡吸収が双方とも 415 nm に観測された (図 5, 図 6)。いずれの場合にも減衰は一次であり, その半減期は数百ナノ秒であった (図 7)。そこで, アルコールやケトン, ジエンなどによる捕捉の動力学について研究を拡張した。3 種のフェニル置換ジシレンに対し各種の捕捉剤を用いたときの二次の速度定数を表 1 に示す。これらの値は非常に大きく, フェニル置換ジシレンが効率的に捕捉されることを示している。従ってジシレンは E-Z 異性化反応よりも前に捕捉剤と反応すると予想される。ジシレン上の置換基による顕著な差はみられないが, 捕捉剤の置換基がかさ高くなると反応性は一般に低下し, 特に *t*-ブチルアルコールは反応性が低い。エタノールとエタノール-*d*, アセトンと重アセトンの間にほとんど同位体効果は観測されず, このことはジシレンへのアルコールやケトンの付加反応が酸素原子による求核攻撃によって開始されることを示唆している。酸素は用いた捕捉剤中で最も反応性が高く, ケイ素と酸素の高い親和性が反映されている。以上本章の結果より, アルコールやケトンの付加反応における付加の位置あるいは立体化学, 捕捉剤の濃度効果などに興味をもたれる。

## 第 3 章 フェニル置換ジシレンに対するアルコールの位置及びジアステレオ選択的付加反応

最近吉良, 櫻井らにより, シレンに対するアルコール付加の立体化学はアルコールの濃度及び酸性度に依存し, 濃度あるいはその酸性度が低い場合にはシン付加が支配的になることが示された。ところがジシレンの系では, 付加反応の位置あるいは立体化学は確立されていない。

そこでジメチルジフェニルジシレン 1 に対するアルコールの付加反応を検討した。イソプロピルアルコールもしくはtert-ブチルアルコール存在下、前駆体 4 のヘキサン溶液に光照射したところ、アルコール付加体として E-4 からはシン付加に由来するトレオ体 9, Z-4 からもシン付加に由来するエリトロ体 10 がジアステレオ選択的に得られた (スキーム 2)。ジアステレオマーの立体は付加体をメソ体およびラセミ体のジヒドロジシラン 11 に誘導して決定した (スキーム 3)。エタノールを用いた場合には選択性に顕著な濃度効果がみられ、エタノールの濃度の上昇とともに選択性は低下した (表 2, 表 3)。シン付加とアンチ付加の生成比とエタノールの濃度の逆数は直線関係を与え、生成比は速度式 3 に従った。これらの事実からこの反応の機構をスキーム 4 のように提案した。すなわち、1 分子のジシレンに 1 分子のアルコールが付加した 4 中心型の間接体を経て進行し、分子内プロトン移動の起こり易いアルコールの場合には、シン付加が優先すると考えた。エタノールの場合には分子内でのシン付加と分子間でのアンチ付加が競争し、濃度効果が発現しているものと考えられる。

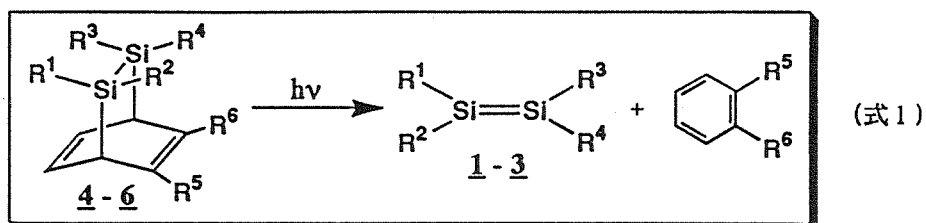
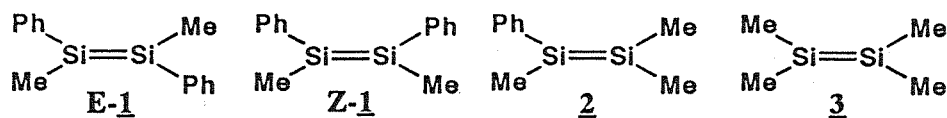
さらに各種のアルコール存在下前駆体 5 のヘキサン溶液に光照射したところ (式 4), ジシレン 2 にアルコールが付加した化合物として 1-アルコキシ-2-フェニルジシラン 12 が位置選択的に得られた ( $12/13=92/8 \sim >99/1$ )。この反応も 4 中心の間接体を経て進行し、間接体におけるケイ素上の負電荷のフェニル基による安定化およびアルコールとフェニル基の立体反発により説明することができる (スキーム 5)。

#### 第 4 章 フェニル置換ジシレンに対するケトンの位置及びジアステレオ選択的付加反応

ジシレンに対するカルボニル化合物の反応に関する研究は少なく、付加反応の機構はまだ確立されていない。そこでフェニル置換ジシレンに対するケトンの付加反応を検討した。各種のケトン存在下フェニルトリメチルジシレン 2 の前駆体 5 のヘキサン溶液に光照射したところ、付加体としてジシラニルエノールエーテル 14 及び [2+2] 環化で生成するジオキサジシロラン 15 が位置選択的に得られた (式 5)。14 と 15 の生成比にはケトンの濃度効果が存在し (表 4), 生成比は速度式 6 に従った。ジメチルジフェニルジシレン 1 に対するケトンの付加反応についても、前駆体 4 のヘキサン溶液に光照射して検討したところ、ジシラニルエノールエーテル 16 及び 17, そしてジオキサジシロラン 18 及び 19 がジアステレオおよび立体選択的に得られた (スキーム 6)。主生成物は E 体からはアンチ付加で生成するエリトロ体 16 であり、Z 体からはやはりシン付加に由来するトレオ体 17 であった。ジオキサジシロランとしては、ジシレンの E 及び Z のジオメトリーを保つものがそれぞれ主に生成した。

この反応は、スキーム 7 に示したように、最初にケトンがジシレンに求核付加した結果生成した中間体から進行すると考えられる。中間体が直接 [2+2] 環化する反応は Si-Si 結合の回転よりある程度速く進行するために、生成したジオキサジシロランはある程度ジシレンの立体配置を保持しているものと考えられる。ジシラニルエノールエーテルの生成については、分子内で水素が移動するシン付加の経路と、他のケトンからプロトンを引き抜くアンチ付加の経

路の2種類が仮定できる。やはり中間体において Si-Si 結合の回転が遅いために、プロトンの分子間での引き抜き反応ではジシレンのジオメトリーを保持したアンチ付加が支配的となると考えられる。従って E-1 から 16 の生成が優勢になり、Z-1 から 17 の生成が最も優勢になる。以上のように第3章及び第4章において、ジシレンに対するアルコール及びケトンの付加反応の機構について明らかにすることができた。



**E-4**:  $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CF}_3$

**Z-4**:  $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CF}_3$

**5**:  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{CF}_3$

**6**:  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^5 = \text{R}^6 = \text{H}$

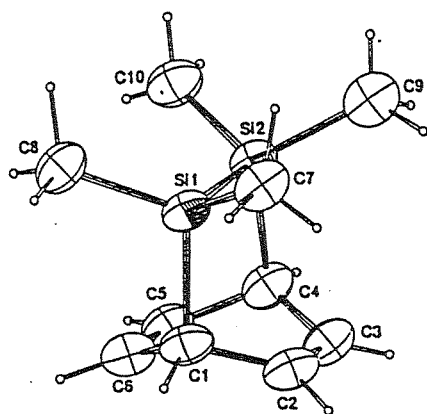
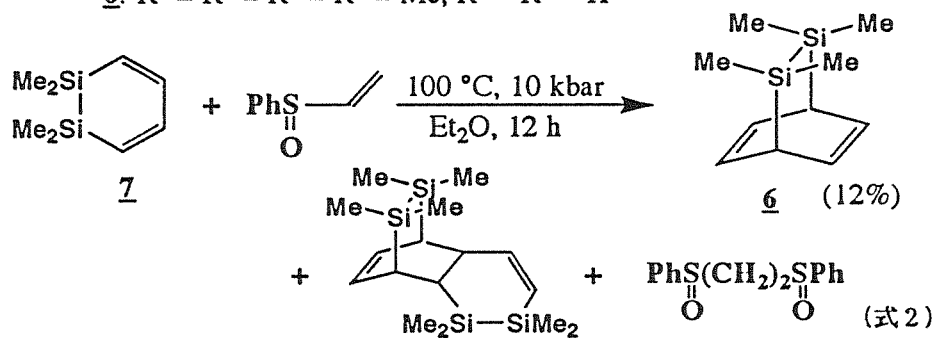


図1 **6**のORTEP図

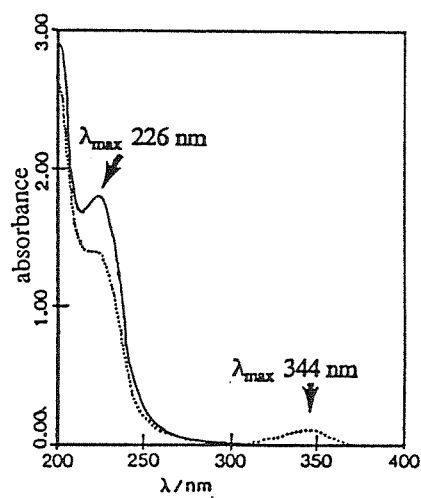


図2 **6**の10K, アルゴンマトリックス中における光反応の吸収スペクトル (実線: 反応前, 点線: 反応後)

スキーム 1

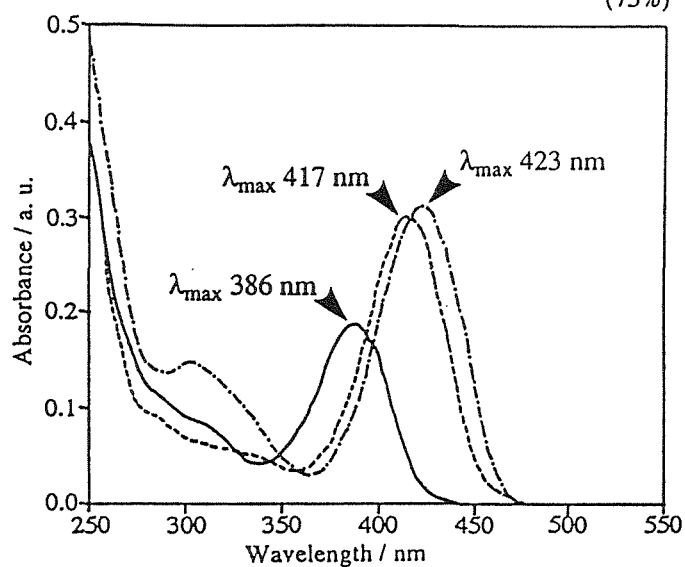
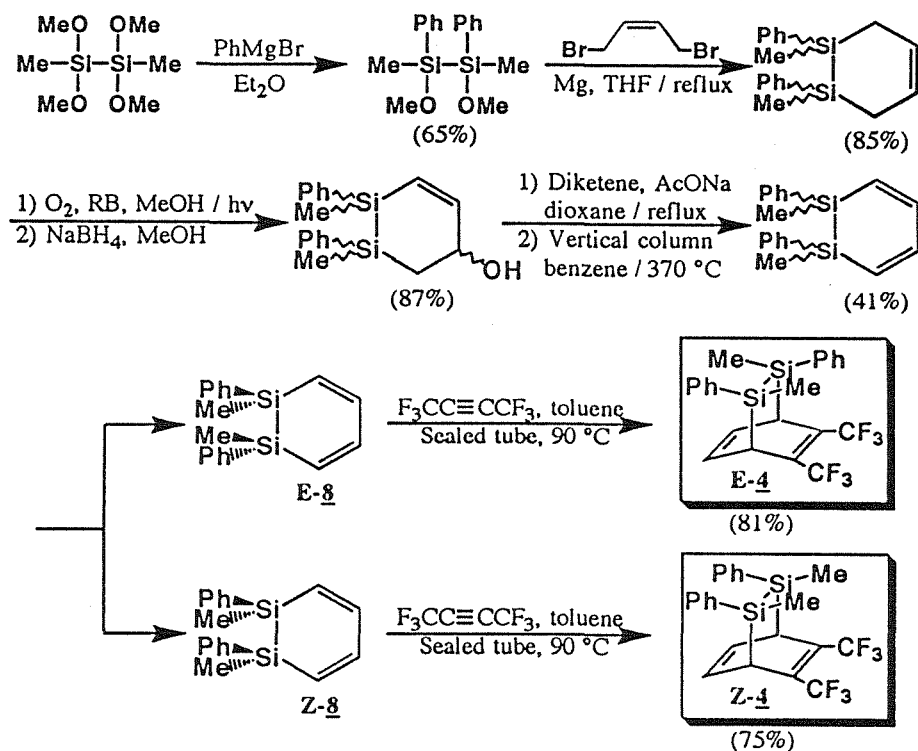


図3 E-4, Z-4, および5の10K, アルゴンマトリックス中における光反応の吸収スペクトル ([- - -] : E-4, [- · -] : Z-4, [—] : 5)



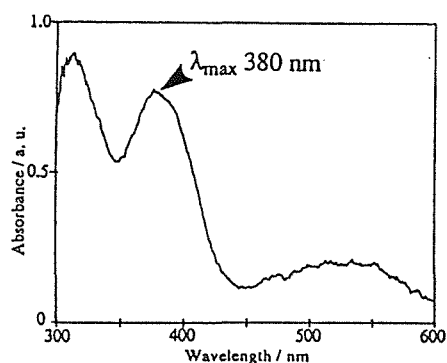


図4 2の過渡吸収スペクトル

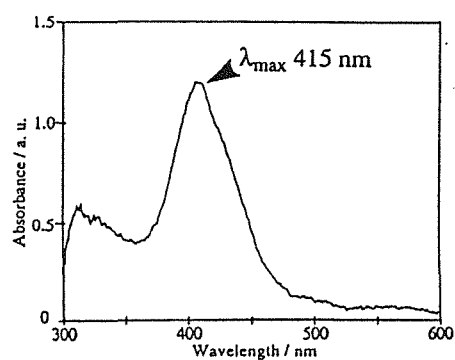


図5 E-1の過渡吸収スペクトル

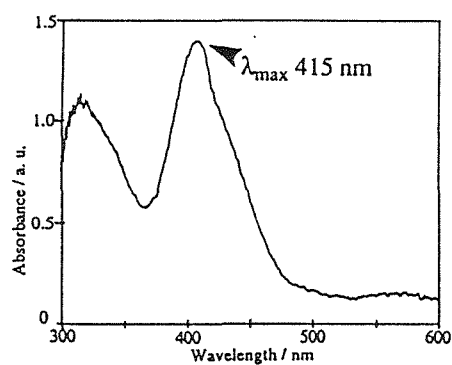


図6 E-1の過渡吸収スペクトル

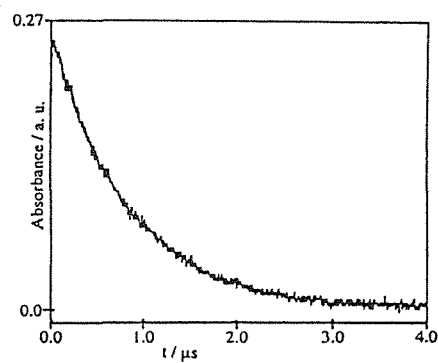


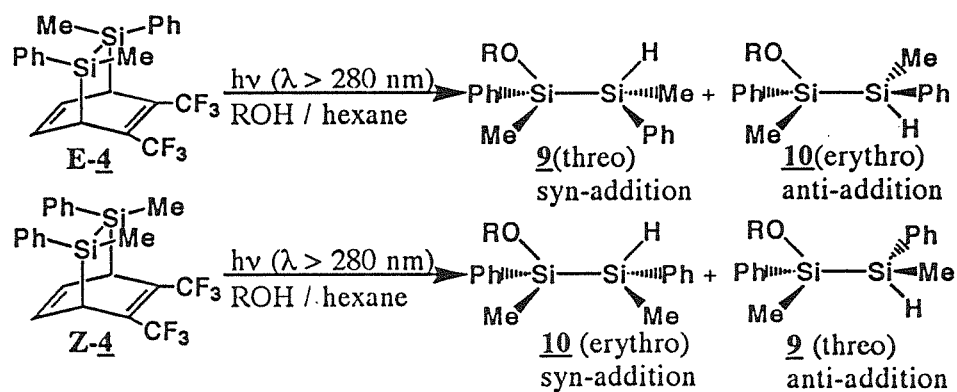
図7 2の過渡吸収の減衰曲線

表1 フェニル置換ジシレンの捕捉に対する速度定数

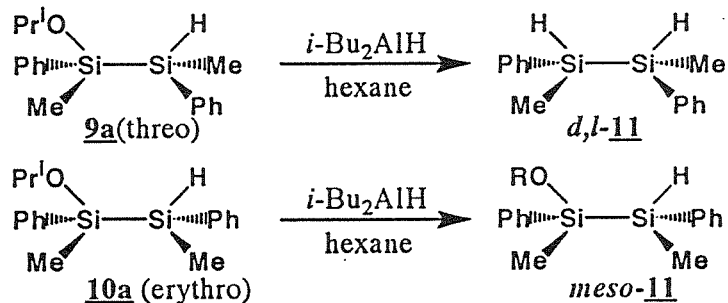
捕捉剤	$k_2 / \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$		
	(E)-PhMeSi=SiMePh	(Z)-PhMeSi=SiMePh	PhMeSi=SiMe <sub>2</sub>
EtOH	$1.7 \times 10^8$	$1.9 \times 10^8$	$1.9 \times 10^8$
EtOD	$1.7 \times 10^8$	$1.7 \times 10^8$	$1.8 \times 10^8$
i-PrOH	$1.2 \times 10^8$	$1.2 \times 10^8$	$1.3 \times 10^8$
t-BuOH	$0.9 \times 10^7$	$1.1 \times 10^7$	$1.6 \times 10^7$
Me <sub>2</sub> C=O	$2.6 \times 10^8$	$2.2 \times 10^8$	$5.8 \times 10^8$
(CD <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	$2.5 \times 10^8$	$2.0 \times 10^8$	$5.7 \times 10^8$
Et <sub>2</sub> C=O	$1.2 \times 10^8$	$1.0 \times 10^8$	$3.6 \times 10^8$
(i-Pr) <sub>2</sub> C=O	$1.3 \times 10^8$	$1.2 \times 10^8$	$1.6 \times 10^8$
O <sub>2</sub>	$8 \times 10^8$	$8 \times 10^8$	$1 \times 10^9$
DMB <sup>a</sup>	$4.0 \times 10^7$	$5.6 \times 10^7$	$4.3 \times 10^7$

<sup>a</sup>DMB = 2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン

スキーム 2



スキーム 3

表2 アルコール存在下 E-4 への  
光照射で生成する付加体の生成比

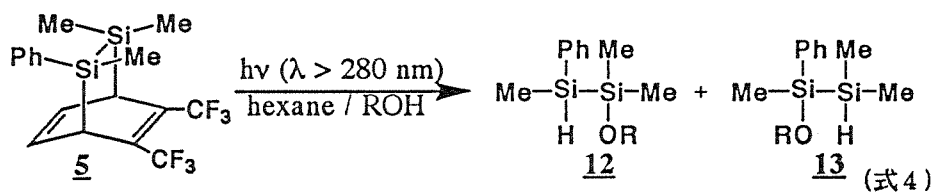
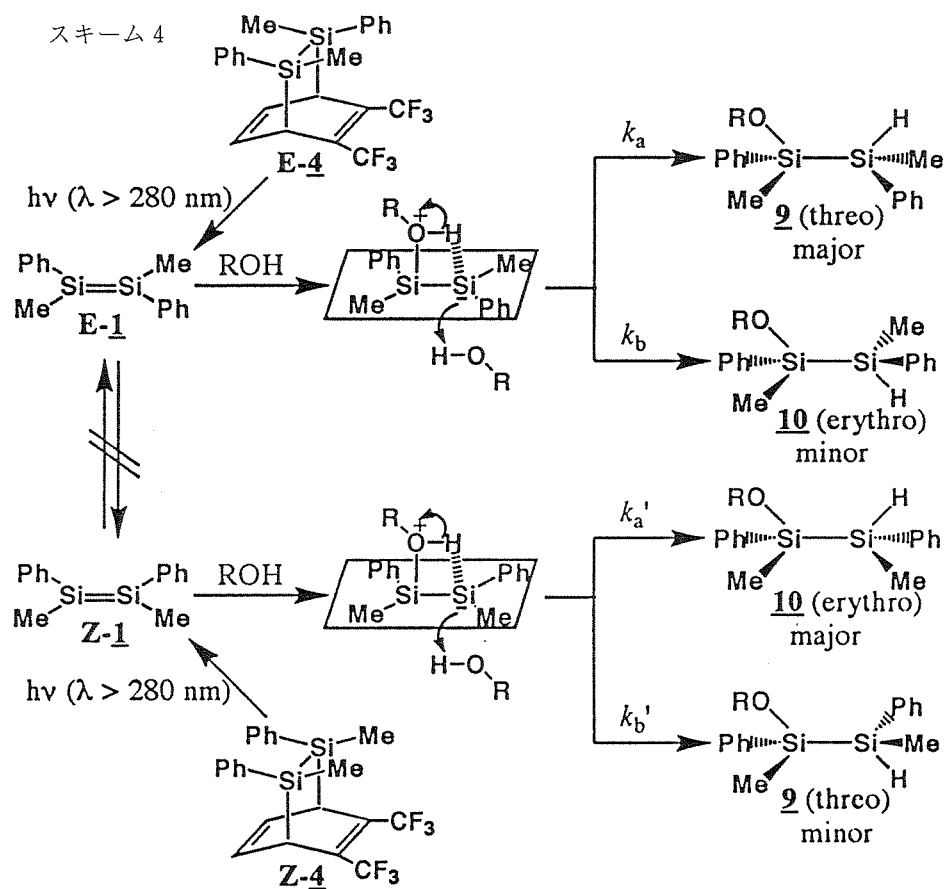
ROH	濃度 / M	9 / 10
EtOH	0.85	92 / 8
	1.26	82 / 18
	1.69	78 / 22
	2.48	70 / 30
	5.68	51 / 49
i-PrOH	1.31	>99 / 1
	4.33	89 / 11
t-BuOH	3.51	94 / 6

表3 アルコール存在下 Z-4 への  
光照射で生成する付加体の生成比

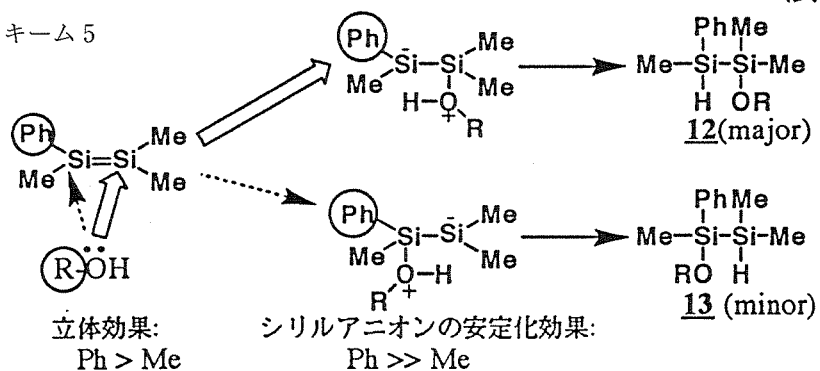
ROH	濃度 / M	10 / 9
EtOH	0.85	92 / 8
	1.26	75 / 25
	1.69	73 / 27
	2.48	56 / 44
	5.68	51 / 49
i-PrOH	1.31	>99 / 1
	4.33	91 / 9
t-BuOH	3.51	95 / 5

$$d[\text{syn}]/d[\text{anti}] = (k_a/k_b)/[\text{EtOH}] \quad (\text{式 3})$$

スキーム 4



スキーム 5



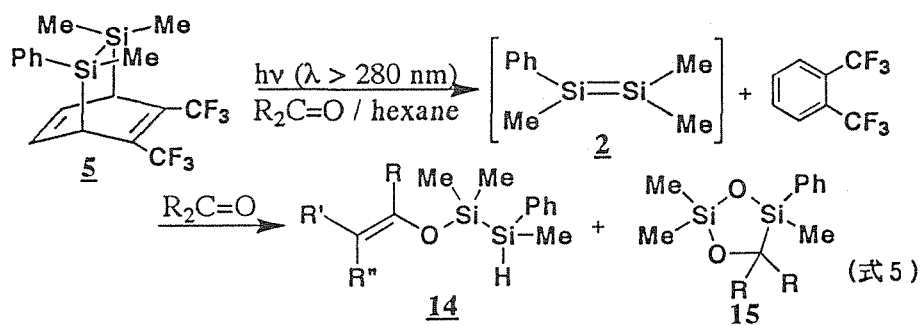
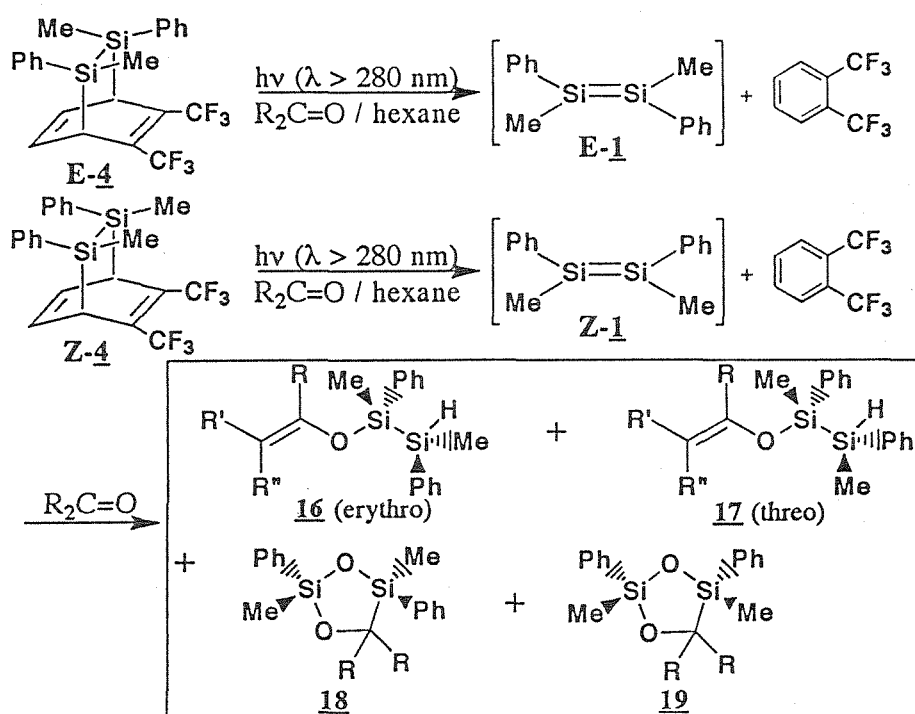


表 4 アセトン存在下 5 への光照射で生成する付加体の生成比

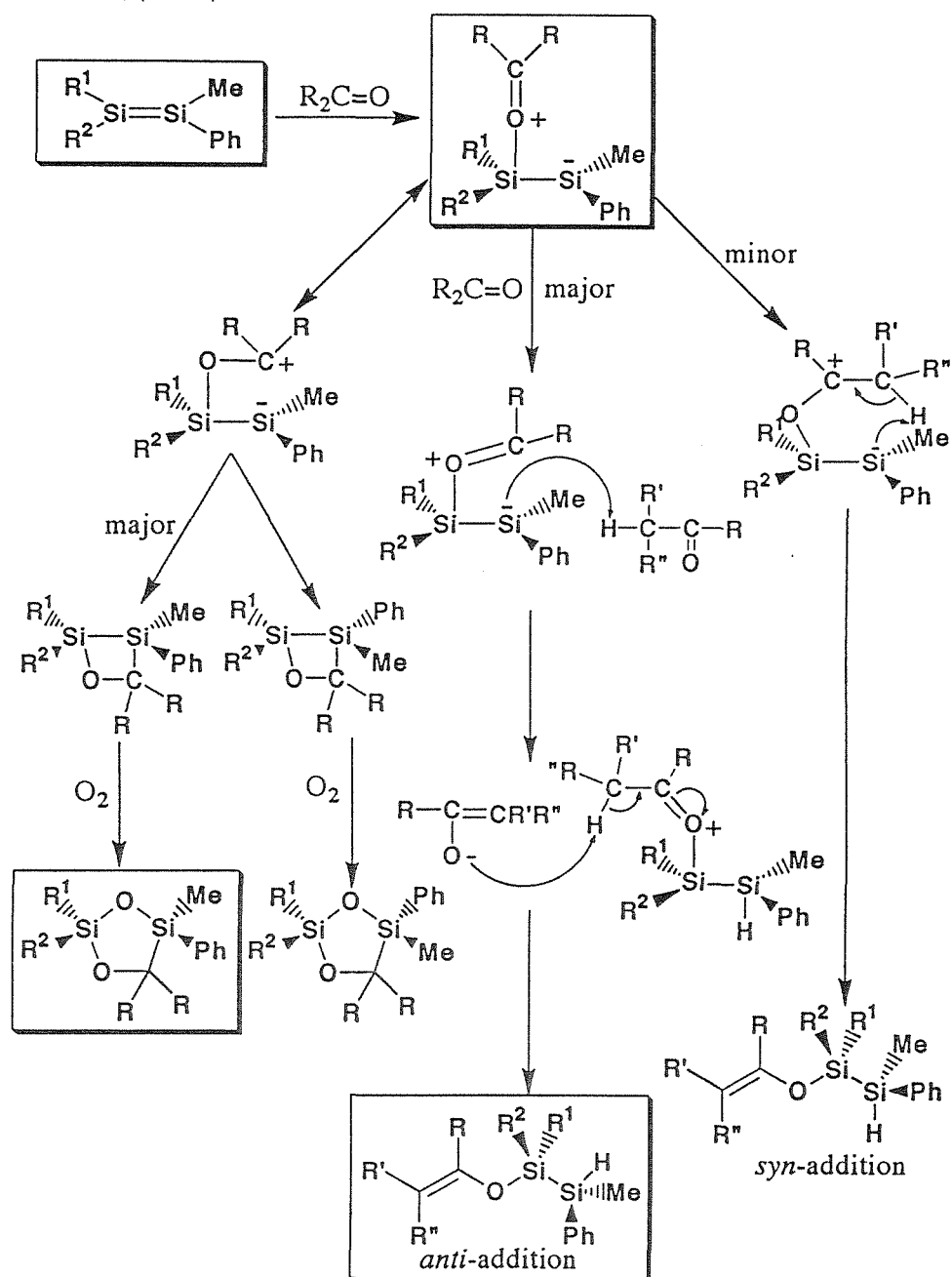
濃度 / M	14 / 15	濃度 / M	14 / 15
0.10	22 / 78	0.50	38 / 62
0.15	23 / 77	0.65	40 / 60
0.20	26 / 74	0.80	42 / 58
0.25	29 / 71	1.00	52 / 48
0.35	33 / 67		

$$d[14]/d[15] = (k_b/k_a) + (k_c/k_a)[R_2C=O] \quad (\text{式 6})$$

スキーム 6



スキーム 7



## 論文審査の結果の要旨

丸木幾多郎の論文は序章および4章からなっており、何れもケイ素-ケイ素二重結合種であるジシレンの生成、構造、及び反応に関するものである。ジシレンを低温マトリックス及びレーザーフラッシュホトリシスで検出し、分光特性を確定するとともにアルコールなどの付加反応の動力学をも明らかにした。さらに反応の位置選択性や立体選択性を明らかにするなど興味ある結果を得た。

まず第1章ではジシレンを発生させる方法論を検討し、新たにもっとも簡潔で対称性の高い前駆体である、形式的にベンゼンにジシレンが付加した形のを合成した。X-線結晶解析によってこのものの構造を明らかにするとともに、光反応によってジシレンが生成することを実証した。また生成したジシレンの更なる光反応など興味あるいくつかの事実を見いだした。

第2章ではより合成の簡単なジシレン前駆体を合成するとともに、その光照射によって種々の置換基を有するジシレンを生成させ、分光学的に観察することに成功した。ここで観測されたジシレンのスペクトルにおける置換基効果は初めてのものであり貴重な知見である。また、アルコールとの付加反応の動力学的研究を行い興味ある初めての知見を得た。

第3章ではフェニル置換ジシレンに対するアルコールの付加反応の立体化学を検討し、シン付加が起こること、アルコールの種類による選択性の変化から、付加の反応機構を確立した。

第4章では同じくフェニル置換ジシレンに対するケトンの位置及びジアステレオ選択的な付加の詳細な検討を行った。ケトンのカルボニル結合はジシレンのケイ素-ケイ素二重結合にアンチ付加を行うこと、アルファ水素を有するのではエノールエーテル型の付加生成物が得られることがわかり、しかもこれらが立体選択的に得られることから反応機構に重要な知見を得た。これらはこれまで明らかにされていなかったジシレンの化学においてきわめて重要な成果である。

以上、これらの成果は、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。よって丸木幾多郎提出の論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。